

02.6.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 1月 16日

REC'D 22 JUL 2004

出願番号
Application Number: 特願 2004-009471

WIPO PCT

[ST. 10/C]: [JP 2004-009471]

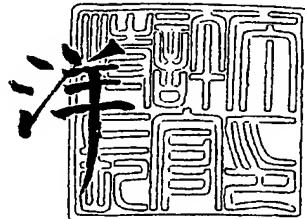
出願人
Applicant(s): 積水化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八 月



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P01684
【提出日】 平成16年 1月16日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内
【氏名】 御山 稔人
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内
【氏名】 杉本 俊哉
【発明者】
【住所又は居所】 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内
【氏名】 野村 茂樹
【特許出願人】
【識別番号】 000002174
【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
【代表者】 大久保 尚武
【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-122766
【出願日】 平成15年 4月25日
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 005083
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

金属-酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体(α)からなる支持体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体(β)を充填してなることを特徴とする、プロトン伝導性膜。

【請求項2】

前記連続細孔構造中の空孔率は、有機無機複合構造体(α)からなる支持体中、20～95容量%の範囲であることを特徴とする、請求項1記載のプロトン伝導性膜。

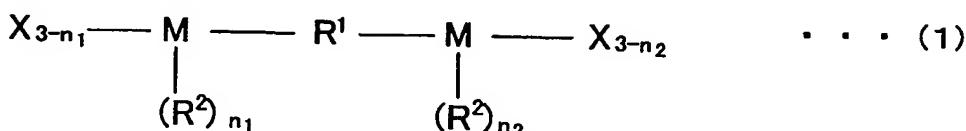
【請求項3】

前記空孔の孔径が0.01～10μmであることを特徴とする、請求項1または2記載のプロトン伝導性膜。

【請求項4】

前記有機無機複合構造体(α)は、次式(1)；

【化1】



(但し、式中、Mは金属原子、Xは架橋に関与する-O-結合またはOH基、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、n₁、n₂は0、1又は2で、かつn₁、n₂の少なくとも1つは1又は2を示す)で表される構造体であることを特徴とする、請求項1～3いずれかの項記載のプロトン伝導性膜。

【請求項5】

請求項4記載のプロトン伝導性膜において、上記式(1)で示される有機無機複合構造体(α)の架橋に関与する基Xの数が、次の式(1)；

【数1】

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_{1i} + n_{2i})\} = 3.0 \quad \cdots (1)$$

(但し、式中、Pは有機無機複合構造体(α)の種類の数であって1以上の整数を、またiは1～Pまでの整数を示し、n_{1i}、n_{2i}は、有機無機複合構造体(α)iにおいて、上記式(1)におけるn₁、n₂を表し、0、1又は2で、かつn_{1i}、n_{2i}の少なくとも1つは1又は2であり、m_iはモル分率を示す)で表されることを特徴とする、プロトン伝導性膜。

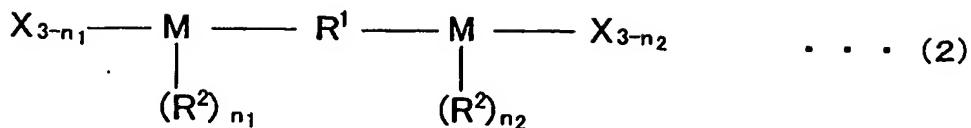
【請求項6】

請求項1～5いずれかの項記載のプロトン伝導性膜において、プロトン伝導性構造体(β)は、金属-酸素結合による架橋構造を有する有機無機複合構造体(β_B)と酸含有構造体(β_C)とを含む混合組成物であることを特徴とする、プロトン伝導性膜。

【請求項7】

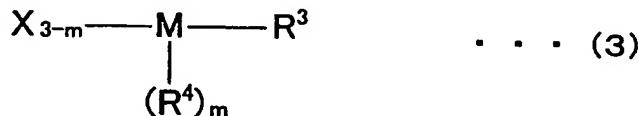
請求項6記載のプロトン伝導性膜において、有機無機複合構造体(β_B)は、次式(2)；

【化2】



(但し、式中、Mは金属原子、Xは架橋に関する-O-結合またはOH基、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、n₁、n₂は0、1又は2を示す)で表され、酸含有構造体(βc)は、次式(3)；

【化3】



(但し、式中、Mは金属元素、Xは架橋に関する-O-結合またはOH基、R³は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、mは0、1又は2を示す)

で表されることを特徴とする、プロトン伝導性膜。

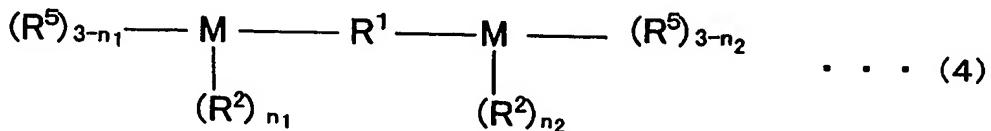
【請求項8】

末端に少なくとも1つ以上の架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子とを有する有機無機複合架橋性化合物(A)を含有する混合物を調製する工程と、該混合物を成膜する工程と、該成膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び/又は縮合させる工程とにより架橋構造を有する有機無機複合体(α)を得る工程と、次いで当該有機無機複合構造体(α)中に、有機無機複合架橋性化合物(B)と酸含有化合物(C)との混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び/又は縮合させることにより有機無機複合構造体(α)の内部でプロトン伝導性構造体(β)の架橋構造を形成する工程とを含むことを特徴とする、プロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項9】

請求項8記載のプロトン伝導性膜の製造方法において、有機無機複合架橋性化合物(A)は、次式(4)；

【化4】



(式中、Mは金属原子、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、R⁵はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOC₂H₅基、n₁、n₂は0、1又は2で、かつn₁、n₂の少なくとも1つが1又は2を示す。)

で表されることを特徴とする、プロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項10】

請求項11記載のプロトン伝導性膜の製造方法において、上記式(4)で示される有機無機複合架橋性化合物(A)の架橋に関する基Xの数が、次の数式(I)；

【数2】

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_{1i} + n_{2i})\} = 3.0 \quad \dots \quad (1)$$

(但し、式中、Pは有機無機複合構造体(α)の種類の数であって1以上の整数を、またiは1～Pまでの整数を示し、 n_{1i} 、 n_{2i} は、有機無機複合架橋性化合物(A)中において、上記式(4)における n_1 、 n_2 を表し、0、1又は2で、かつ n_{1i} 、 n_{2i} の少なくとも1つは1又は2であり、 m_i はモル分率を示す)で表されることを特徴とする、プロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項11】

請求項8～10いずれかの項記載のプロトン伝導性膜の製造方法において、有機無機複合架橋性化合物(A)中の架橋性シリル基に対して0.5～1.5当量の水が存在するよう触媒量を調整して触媒を添加する工程を更に含むことを特徴とする、プロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項12】

請求項11記載のプロトン伝導性膜の製造方法において、有機無機複合架橋性化合物(A)中の架橋性シリル基を加水分解するにあたり、ブレンステッド酸を触媒として用いることを特徴とする、プロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項13】

請求項8～12いずれかの項記載のプロトン伝導性膜の製造方法において、有機無機複合架橋性化合物(A)を、有機無機複合架橋性化合物(A)の固形分(g)に対して、0.5～10ml/gの量の溶媒と混合する工程を更に含むことを特徴とする、プロトン伝導性膜の製造方法。

【請求項14】

請求項1～7いずれかの項記載のプロトン伝導性膜を用いてなる燃料電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】プロトン伝導性膜、その製造方法及び当該プロトン伝導性膜を用いた燃料電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、プロトン伝導性膜、その製造方法及び当該プロトン伝導性膜を用いた燃料電池に関し、特に、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性等に優れ、更に高温での使用においても優れたプロトン伝導性を呈するプロトン伝導性膜、その製造方法及び当該プロトン伝導性膜を用いた燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、燃料電池は、発電効率が高くかつクリーンなエネルギー源としても優れており、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。特に固体高分子型燃料電池（以下、「PEFC」と称す）は、燃料電池中でも小型かつ高出力性能を有するため、小規模オンサイト型、移動車両のパワーソース用等の移動体用や携帯用等の電源として、次世代の主力電源と期待されており、種々の研究開発が行なわれている。

【0003】

かかる燃料電池内に設置されるプロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンをカソード側に伝達する機能を有し、かかるプロトンの移動は、電子の流れと協奏的に起こるものである。

従って、PEFCにおいては、高い出力、すなわち高い電流密度を得るためにには、プロトン伝導を十分な量かつ高速に行う必要がある。

更に、プロトン伝導性膜は、プロトンを伝導するだけではなく、アノードとカソードとの間の電気絶縁膜としての機能と、アノード側に供給される燃料がカソード側に漏出ないようにする燃料バリア膜としての機能も併せ有するものである。

このように、プロトン伝導性膜の性能がPEFCの性能を決定づける重要な要素であると考えられる。

【0004】

現在、PEFCにおいて使用されている主なプロトン伝導性膜としては、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、パーフルオロビニルエーテル側鎖の末端の一部にスルホン酸基を有するフッ素樹脂系膜がある。かかるスルホン化フッ素樹脂系膜としては、例えば、Nafion（登録商標）膜（DuPont社、米国特許第4,330,654号）、Dow膜（Dow Chemical社、特開平4-366137号公報）、Aciplex（登録商標）膜（旭化成工業（株）、特開平6-342665号公報）、Flemion（登録商標）膜（旭硝子（株））等が知られている。

【0005】

これらのフッ素樹脂系膜は、クリープ現象を呈するため、かかるフッ素樹脂系膜を用いた燃料電池の安定的な長期使用可能最高温度は通常80℃である一方、燃料電池は、高温で作動させる方がエネルギー効率が高くなるため、より小型で軽量にすることができるとともに、廃熱利用（コジェネレーション・熱電併給）が可能となり、トータルエネルギー効率も飛躍的に向上する。更にはアノード側の触媒の被毒を防止し、触媒コストを低減させる点より、燃料電池の作動温度は、なるべく高温、すなわち100℃以上、好適には120℃以上が好ましいとされている。

【0006】

また、直接燃料型燃料電池では、燃料から直接効率よくプロトンと電子とを抽出する種々の検討が行われている。当該燃料電池が十分な出力を得るためにには、例えば150℃以上の高温での作動が好ましいとされているにもかかわらず、プロトン伝導性膜の耐熱性が80℃までであるため、作動温度も80℃までに規制されているのが現状である。

【0007】

また、燃料電池を作動させると、発熱反応によりPEFC内の温度は自動的に上昇してしまうが、プロトン伝導性膜は80℃程度までの耐熱性しか有さないため、PEFCの冷却が必要となっている。しかし、かかる冷却には、通常水冷方式が採用されており、PEFCのセパレータ部分にこのような冷却装置が導入されると、PEFCが装置全体として大きくかつ重くなり、PEFCの本来の性能である小型化で軽量という特徴が失われてしまう。一方、作動限界温度を80℃とすると、冷却手段として最も簡易な水冷方式では、効果的な冷却が困難である。

【0008】

燃料電池の作動を100℃以上の温度で実施することができるようになると、水の蒸発熱を利用して効果的に冷却することができ、更に水を還流させることにより冷却時に用いる水の量を劇的に低減できるため、装置の小型化、軽量化が達成できることになる。

特に、車両のエネルギー源として用いる場合には、ラジエータ中の冷却水の容量を大きく低減することもできる。

【0009】

PEFCの運転温度を上昇させるために、これまで種々の耐熱性を有するプロトン伝導性材料が検討され、提案されている。

代表的なものとしては、従来のフッ素樹脂系膜の代わりとして、耐熱性の芳香族系高分子材料が提案されており、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982号公報）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943号公報、特開平10-45913号公報）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510号公報）等が挙げられる。

【0010】

これらの芳香族系高分子材料は、高温時における構造変化が少ないという利点があるが、芳香族化合物に直接スルホン酸基やカルボン酸基等を導入したものが多く、かかる場合には、高温において顕著な脱スルホンや脱炭酸が起こる可能性が高く、高温作動膜としては好ましくない。

また、これらの芳香族系高分子材料は、フッ素樹脂系膜のようにイオンチャネル構造等を有さない場合が多く、その結果、十分なプロトン伝導性を得るために酸基を数多く導入する必要があり、膜の安定性の低下や熱水に対する安定性が低下し、場合によっては熱水にて溶解してしまうという問題がある。

【0011】

さらに、水が存在すると膜全体がフッ素樹脂系膜と同様に強く膨潤する傾向があり、乾燥状態と湿潤状態との膜サイズの変化のため、膜-電極接合体の接合部に応力が負荷し、膜と電極との接合部がはがれたり、膜が破れたりする可能性が高く、また、膨潤による膜の強度低下により膜破損が起こる可能性があるという問題を有する。さらに、芳香族系高分子材料は、乾燥状態ではいずれも極めて剛直な高分子化合物であるため、膜-電極接合体形成の際、破損等の可能性が高いという問題もある。

【0012】

一方、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案されている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている（Solid State Ionics 74 (1994)、第105頁）。しかしながら、これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示すが、薄膜とした場合には割れやすく、取扱いや膜-電極接合体作製が困難であるという問題がある。

【0013】

かかる問題を克服するために、例えばプロトン伝導性の無機材料を粉碎してエラストマーと混合する方法（特開平8-249923号公報）やスルホン酸基含有高分子と混合する方法（特開平10-69817号公報）等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質と無機架橋体とが混合されただけであるため、基本的な熱物性は高分子物質単独の場合と大差がなく、高温領域では高分子物質の構造変化が起こり安

定的なプロトン伝導性を示さず、しかも多くの場合、プロトン伝導性も高くない。

【0014】

特開平10-92444号公報には、連続細孔を有し、その細孔内表面が金属酸化物で被覆されている延伸多孔質ポリテトラフルオロエチレン成形体の細孔内に、固体電解質を含有させた複合体が報告されている。しかし、かかる複合体はその製造工程が多く、煩雑であり経済的にも好ましくなく、更に金属酸化物伝導剤と成形体支持体とが同一元素から構成されていないため密着性も不完全なものである。また実施例において、金属酸化物がシリカゲルである例が挙げられているが、シリカゲルは可撓性に乏しく、その後の加工時の障害になるものと考えられる。

【0015】

また、特開2002-358979号公報には、メタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーからなり、多数の均一な微細孔を表面及び内部に有する多孔膜とその空孔部に含有された高分子固体電解質物質とからなる高分子固体電解質複合膜が報告されている。かかる膜は機械的強度を高めるという利点はあるが、パーフルオロ樹脂からなる高分子固体電解質物質伝導剤と多孔膜支持体とが同一元素で構成されていないため、使用中の温度変化などで界面に応力が発生し、剥離などの問題を起こす可能性がある。

【0016】

さらに、特開2002-83612号公報には、有機溶媒および水に耐膨潤性を有する多孔性基材の細孔内表面に、その一端を結合させたプロトン伝導性ポリマーを形成した後、第1のポリマーと同種または異種の第2のプロトン伝導性ポリマーを細孔内に充填させた電解質膜が報告されている。この場合、充填工程が2回必要となり、工程的に複雑となり経済的にも好ましくない。また、第1のポリマーを多孔性基材に化学的に結合させるために、プラズマや紫外線等を照射する場合には、工程的に煩雑となり、エネルギー消費の面からも好ましくない。一方、基材材料として、セラミック、ガラスあるいはアルミナのいずれか一つ若しくはこれらの複合材料又はポリテトラフルオロエチレンあるいはポリイミドが提示されているが、伝導剤として列挙されているポリマーを形成するモノマーは、構造中にビニル基およびスルホン酸、ホスホン酸等の強酸基、カルボキシル基等の弱酸基、一級、二級、三級又は四級アミンのような強塩基、弱塩基を有するモノマーおよびそのエステル等の誘導体であるので、支持体との物理的結合は弱いものである。

【0017】

上記したような連続する細孔を有する支持体に、伝導剤を添加するものは、機械的強度を向上し、熱水による膨潤を防ぐという点で利点があるが、伝導剤と支持体との界面に、温度変化などの際に応力が繰り返し作用し、界面剥離あるいは破壊に至る可能性がある。

【0018】

更に、従来のプロトン伝導性膜は、柔軟性が充分でないため、電極との接合体を製造する際、燃料電池に組み込む際、あるいは燃料電池作動の際等に、容易に割れが生じ、燃料電池用の膜として使用することは難しいだけではなく、燃料電池に組み込むのに十分な大きさを有する破損のない膜を得ること自体が困難である。

【0019】

以上のように、発電効率、コジェネレーション効率、コスト・資源の面、冷却効率等、種々の面でPEFCの高温作動、すなわちプロトン伝導性膜の高温耐熱性が望まれているにも拘わらず、十分なプロトン伝導性と耐熱性、耐久性及び柔軟性等の機械的性能等の諸物性を併せ有するプロトン伝導性膜は未だ存在していない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

従って、本発明の目的は、従来の固体高分子型燃料電池における上記課題を解決し、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性、柔軟性等に優れ、かつ高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜を提供することである。

【0021】

また、本発明の他の目的は、上記本発明のプロトン伝導性膜を経済的にかつ効率的に製造することができる、プロトン伝導性膜の製造方法を提供することである。

【0022】

さらには、本発明の他の目的は、上記本発明のプロトン伝導性膜を用いて、安定的に高温で動作することができる、燃料電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0023】

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、種々の電解質膜材料について検討したところ、膜を構成する必須成分として、特定の有機無機複合構造を有する架橋構造のものであって連続細孔構造を有する支持体(α)に、プロトン伝導性構造体(β)を充填することにより、優れた耐久性、寸法安定性、燃料バリア性等を備えるプロトン伝導性膜が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0024】

即ち、本発明の、プロトン伝導性膜は、金属-酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体(α)からなる支持体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体(β)を充填してなることを特徴とする。

【0025】

好適には、本発明の上記プロトン伝導性膜は、空孔率が、有機無機複合構造体(α)からなる支持体中、20～95容量%であることを特徴とする。

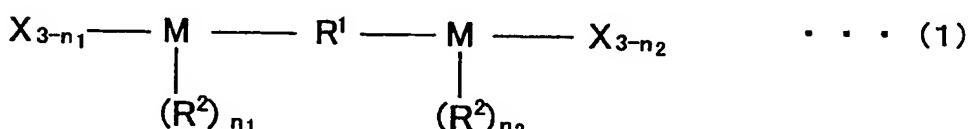
さらに好適には、本発明の上記プロトン伝導性膜は、空孔の孔径が0.01～10μmであることを特徴とする。

【0026】

さらに好適には、本発明の上記プロトン伝導性膜は、有機無機複合構造体(α)が、次式(1)；

【0027】

【化5】



(但し、式中、Mは金属原子、Xは架橋に関与する-O-結合またはOH基、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、n₁、n₂は0、1又は2であり、かつn₁、n₂の少なくとも1つは1又は2を示す)で表される構造体であることを特徴とする。

【0028】

さらに好適には、本発明のプロトン伝導性膜は、上記式(1)で示される有機無機複合構造体(α)の架橋に関与する基Xの数が、次の式(1)；

【数3】

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_{1i} + n_{2i})\} = 3.0 \quad \dots \quad (1)$$

(但し、式中、Pは有機無機複合構造体(α)の種類の数であって1以上の整数を、またiは1～Pまでの整数を示し、n_{1i}、n_{2i}は、有機無機複合構造体(α)において、上記式(1)におけるn₁、n₂を表し、0、1又は2で、かつn_{1i}、n_{2i}の少なくとも1つは1又は2であり、m_iはモル分率を示す)

で表されることを特徴とする。

【0029】

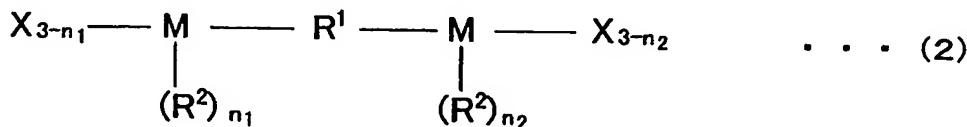
さらに好適には、本発明の上記プロトン伝導性膜は、プロトン伝導性構造体（ β ）が、金属一酸素結合、好適にはケイ素一酸素結合による架橋構造を有する有機無機複合構造体（ β_B ）と、酸含有構造体（ β_C ）とを含む混合組成物であることを特徴とする。

【0030】

さらに好適には、本発明の上記プロトン伝導性膜は、有機無機複合構造体（ β_B ）が、次式（2）；

【0031】

【化6】

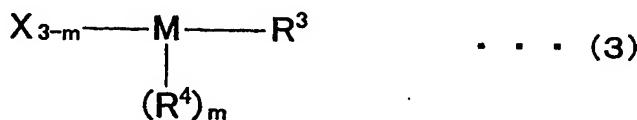


（但し、上記式中、Mは金属原子、Xは架橋に関与する-O-結合またはOH基、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、n₁、n₂は0、1又は2を示す）

で表される構造体であり、酸含有構造体（ β_C ）は、次式（3）；

【0032】

【化7】



（但し、式中、Mは金属原子、Xは架橋に関与する-O-結合またはOH基、R³は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、mは0、1又は2を示す。）

で表される構造体であることを特徴とする。

【0033】

本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、末端に少なくとも1つ以上の架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子とを有する有機無機複合架橋性化合物（A）を含有する混合物を調製する工程と、該混合物を成膜する工程と、該成膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び/又は縮合させる工程とにより架橋構造を有する有機無機複合構造体（ α ）を得る工程と、次いで当該有機無機複合構造体（ α ）中に、有機無機複合架橋性化合物（B）と酸含有化合物（C）との混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び/又は縮合させることにより有機無機複合構造体（ α ）の内部でプロトン伝導性構造体（ β ）の架橋構造を形成する工程とを含むことを特徴とする。

【0034】

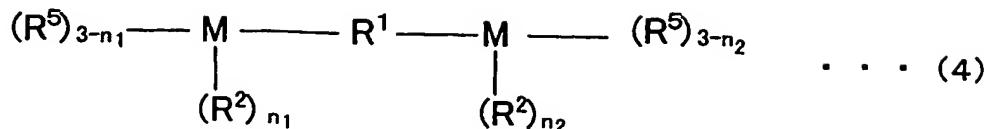
上記本発明のプロトン伝導性膜の製造方法において用いる有機無機複合架橋性化合物（A）中、末端に少なくとも一つ以上の架橋性シリル基を有するとは、架橋性シリル基を、両末端に少なくとも一つ以上、または片末端に少なくとも一以上有していれば足りるということを意味する。

【0035】

好適には、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、有機無機複合架橋性化合物（A）が、次式（4）；

【0036】

【化8】



(式中、Mは金属元素、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、R⁵はC₁, OCH₃, OC₂H₅, OC₆H₅, OH又はOCOCH₃基、n₁、n₂は0、1又は2であり、かつn₁、n₂の少なくとも1つは1又は2を示す)

で表される化合物であることを特徴とする。

【0037】

さらに好適には、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、上記式(4)で示される有機無機複合架橋性化合物(A)1分子あたりの架橋に関与する基Xの数が、次の式(I)；

【数4】

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_{1,i} + n_{2,i})\} = 3.0 \dots (I)$$

(但し、式中、Pは有機無機複合構造体(α)の種類の数であって1以上の整数を、またiは1～Pまでの整数を示し、n_{1,i}、n_{2,i}は、有機無機複合架橋性化合物(A)iにおいて、上記式(4)におけるn₁、n₂を表し、0、1又は2で、かつn_{1,i}、n_{2,i}の少なくとも1つは1又は2であり、m_iはモル分率を示す)で表されることを特徴とする。

【0038】

また、好適には、上記本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、有機無機複合架橋性化合物(A)中の架橋性シリル基に対して0.5～1.5当量の水が存在するように触媒量を調整して触媒を添加する工程を更に含むことを特徴とする。

更に好適には、上記本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、上記有機無機複合架橋性化合物(A)中の架橋性シリル基を加水分解するにあたり、ブレンステッド酸を触媒として用いることを特徴とする。

【0039】

更に好適には、上記本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、有機無機複合架橋性化合物(A)を、有機無機複合架橋性化合物(A)の固形分(g)に対して、0.5～10m¹/gの量の溶媒と混合する工程を更に含むことを特徴とする。

本発明の燃料電池は、上記本発明のプロトン伝導性膜を用いてなるものである。

【発明の効果】

【0040】

本発明のプロトン伝導膜は、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性、柔軟性等に優れ、高温においても良好に使用可能となり、かかるプロトン伝導性膜を用いた燃料電池において、近年注目を集めている高分子固体電解質燃料電池の動作温度を、100℃以上に上げることができる。

この結果、発電効率の向上、触媒のCO非毒の低減を達成することができる。また、動作温度の向上は、熱利用によるコジェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へつながることが期待される。

【0041】

また、本発明のプロトン伝導性膜の製造方法は、上記本発明のプロトン伝導性膜を経済的にかつ効率的に製造することを可能とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0042】

本発明を好適例を用いて以下に説明するが、これらに限定されるものではない。

【0043】

本発明のプロトン伝導性膜は、金属一酸素結合、好適にはケイ素一酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合体(α)からなる支持体構造体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体(β)を充填してなるものである。

【0044】

ここで、プロトン伝導性構造体(β)は酸基を有していればよく、例えば、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、パーフルオロビニルエーテル側鎖の末端の一部にスルホン酸基を有するフッ素樹脂系膜(Nafion(登録商標)膜(DuPont社、米国特許第4,330,654号)、Dow膜(DowChemical社、特開平4-366137号公報)、Aciplex(登録商標)膜(旭化成工業(株)社、特開平6-342665号公報)、Flemion(登録商標)膜(旭硝子(株)社)等)が挙げられる。

【0045】

本発明においては、上記支持体(α)に、ケイ素一酸素結合を代表とする金属一酸素結合を有する架橋構造のものと酸含有架橋構造のものを含むプロトン伝導性構造体(β)が相互に侵入しあった構造物とすることにより、プロトン伝導性組成物と支持体との密着性を向上させ、温度変化や燃料電池運転時の差圧により支持体と充填剤との間に応力がかからず界面が破壊されることがないプロトン伝導性膜が得られる。

【0046】

即ち、本発明のプロトン伝導性膜は架橋構造を有しているため燃料電池の高温での動作が安定的であり、長期間の使用を可能とする。具体的には、架橋構造が十分な架橋密度で導入されているので、湿潤状態であっても乾燥状態であっても、大きな寸法変化はなく強度変化も生じない。

【0047】

本発明においては、金属一酸素結合、例えばケイ素一酸素結合、アルミニウム一酸素結合、チタン一酸素結合、ジルコニウム一酸素結合等の架橋構造を有し、これらの架橋構造は、強酸、高温高湿度環境下でも安定であり、燃料電池膜内部の膜として好適に用いることができる。

特に、ケイ素一酸素結合は容易に得ることができ、安価であるため、特に好適に用いることができる。

【0048】

本発明に係る架橋構造は、好適にはケイ素一酸素結合が用いられるが、コストや製造方法の容易さを犠牲にしない範囲で、前述したケイ素以外の金属一酸素結合、リン一酸素結合、硼素一酸素結合などを併用しても良く、このような他の金属を併用する場合には、架橋構造におけるケイ素一酸素結合の割合は、通常、ケイ素と他金属等の原子比率が、全金属原子100モル%とした場合、ケイ素原子の比率が50モル%以上となるようにするこ

とが望ましい。

【0049】

また、本発明のプロトン伝導性膜は、公知の方法を用いて製造することができ、例えば、以下の製造方法により製造することができる。

具体的には、末端に少なくとも1つ以上の架橋性シリル基とこれに共有結合した炭素原子とを有する有機無機複合架橋性化合物(A)を含有する混合物を調製する工程と、該混合物を成膜する工程と、該成膜された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び/又は縮合させる工程とにより架橋構造を有する有機無機複合構造体(α)を得る工程と、次いで当該有機無機複合構造体(α)中に、有機無機複合架橋性化合物(B)と酸含有化

合物（C）との混合物を充填して、該充填された混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させることにより有機無機複合構造体（ α ）の内部でプロトン伝導性構造体（ β ）の架橋構造を形成する工程とを含む方法である。

【0050】

本発明のプロトン伝導性膜を構成する有機無機複合構造体（ α ）である支持体は、金属一酸素結合、好適にはケイ素一酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体（ α ）である。

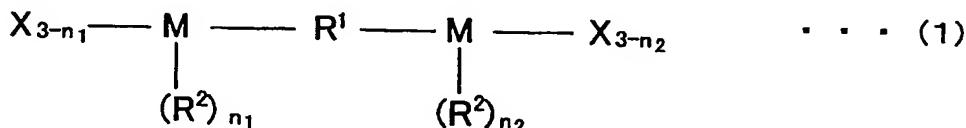
このような構造を有することにより、架橋構造間の分子構造設計により柔軟性をはじめとする各膜物性の調整が可能となる。

【0051】

具体的には、有機無機複合構造体（ α ）としては、両末端に少なくとも1つ以上の架橋性に関与する—O—結合またはOH基と、当該架橋性に関与する—O—結合またはOH基に共有結合した炭素原子とを有する1種以上の有機無機複合構造体（ α ）が好適に使用され、例えば、下記の式（1）であらわされる有機無機複合構造体（ α ）が用いられる。

【0052】

【化9】



（但し、式中、Mは金属原子、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、Xは—O—結合またはOH基、n₁、n₂は0、1又は2であり、かつn₁、n₂の少なくとも1つは1又は2を示す。）

【0053】

上記式（1）中、Xは、架橋に関与する結合あるいは関与可能なシラノール基を示し、これはn₁、n₂が0、1又は2のいずれかであり、かつn₁、n₂の少なくとも1つは1又は2を示すことが連続細孔構造を形成するために必要である。また、Mは、金属元素を示し、ケイ素、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、リン、ホウ素等の種々の金属元素が含まれる。

【0054】

さらに、上記式（1）中のR¹は、炭素原子を有する分子鎖であって、得られる膜の柔軟性や膜物性を制御する機能を有する。R¹に炭素原子を含まない場合には、不安定な化合物となり、一方、炭素数が50より多くなると架橋が不充分となり耐熱性に乏しくなるため、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基であることが必要となる。

【0055】

特に、R¹は炭化水素鎖である場合が好ましく、これはR¹がヘテロ原子を有していた場合には、酸、または熱により、化合物が切断される可能性があるからである。一方、炭化水素鎖の場合には、酸による攻撃を受けにくく、安定な化合物であり、例えば、アルキレン鎖、含芳香族鎖等が挙げられる。特に好適には、分岐鎖を有さないポリメチレン鎖からなる直鎖状分子鎖であり、次式；

【0056】

【化10】



（但し、mは1～20の整数を示す）

で表される。

【0057】

例えば、R¹に分岐鎖がある場合には、その部分のメチレン水素が、燃料電池作動時に生じる活性ラジカル等による引き抜きを受け、その結果、架橋間を結ぶ結合が切断されることがあり好ましくない。

また、R¹に、芳香族化合物基を含有している場合には、ヘテロ原子を有する場合よりは安定性は高いが、主にベンジル位が活性点となり、長時間の使用の際には分解や反応等が生じ、得られる膜の安定性が劣ることがあり好ましくない。

【0058】

これに対し、R¹が直鎖状のポリメチレン鎖である化合物基の場合には、酸やラジカル等による攻撃に対して安定であり、耐熱性燃料電池用のプロトン伝導性膜として好ましく用いることができる。

更に、直鎖状ポリメチレン鎖が屈曲可能な構造であるために、得られる膜に適度な柔軟性を付与することが可能であり、緻密性などの調整も可能となる。これらの調整は、主としてポリメチレン鎖の分子長により影響される。

【0059】

従って、上記式(5)中のポリメチレンの分子長(m)としては、1~20が好適であり、特に好適にはmが8のメチレン鎖、即ちオクタメチレン基であり、これらは耐熱性、柔軟性、燃料ガスバリア性のいずれの性能も満足することができるが、特に分子長が10前後のもの、更に原料が容易に入手できるメチレンが8個連鎖した構造体が望ましい。

【0060】

これらのポリメチレン両末端にSi-O架橋構造を有する有機無機複合構造体(α)は、燃料電池用プロトン伝導性膜の基本架橋構造としての支持体として極めて安定かつ有用である。

【0061】

有機無機複合構造体(α)は、平均径が、0.01~10μmの空孔が連続した連続細孔構造を有する。

かかる大きさの連続細孔構造を有することにより、支持体の強度面と、プロトン伝導性組成物の体積分率を高めることができるとなる。

【0062】

また、かかる空孔率は、有機無機複合構造体(α)支持体中、20~95容量%、好ましくは50~80容量%であることが望ましく、かかる範囲より空孔率が小さいと、プロトン伝導性構造体(β)を少量しか有機無機複合構造体(α)内に含有することができず、また、かかる範囲より大きくなると支持体としての強度が不足してしまう。

【0063】

当該有機無機複合構造体(α)は、単独または複数の種類を混合して用いてもよく、好適には、有機無機複合構造体(α)1分子あたりの架橋に関与する基Xの数が、次の式(I)；

【数5】

$$\sum_{i=1}^P m_i \{6 - (n_{1i} + n_{2i})\} = 3.0 \quad \dots (I)$$

(但し、式中、Pは有機無機複合構造体(α)の種類の数であって1以上の整数を、またiは1~Pまでの整数を示し、n_{1i}、n_{2i}は、有機無機複合構造体(α)において、上記式(1)におけるn₁、n₂を表し、0、1又は2で、かつn_{1i}、n_{2i}の少なくとも1つは1又は2であり、m_iはモル分率を示す)
で表されることが、得られるプロトン性伝導性膜に有効な連続微細孔を形成することができる点から望ましい。

【0064】

具体的には、上記式(1)で表される有機無機複合構造体(α)をP種類混合する場合、各種類の有機無機複合構造体(α)をそれぞれ1, 2, ..., i, ..., Pとし、式(1)の有機無機複合構造体(α)_iにおけるR²基の数をn₁ⁱ, n₂ⁱとすると、各種類の有機無機複合構造体(α)の架橋に関与する基Xの数は、(3 - n₁¹) + (3 - n₂¹), (3 - n₁²) + (3 - n₂²), ..., (3 - n₁ⁱ) + (3 - n₂ⁱ), ..., (3 - n₁^P) + (3 - n₂^P)、即ち6 - (n₁¹ + n₂¹), 6 - (n₁² + n₂²), ..., 6 - (n₁ⁱ + n₂ⁱ), ..., 6 - (n₁^P + n₂^P)で表されることとなる。また、各種類の有機無機複合構造体(α)のモル分率をm₁, m₂, ..., m_i, ..., m_P、ただし、m₁ + m₂ + ... + m_i + ... + m_P = 1.0とすると、有機無機複合構造体(α)の架橋に関与する基Xの数は、

【数6】

$$\sum_{i=1}^p m_i \{ 6 - (n_{1,i} + n_{2,i}) \}$$

で表わされ、この値が、3.0となる場合、即ち次の式 (I) :

【数7】

$$\sum_{i=1}^p m_i \{6 - (n_{1,i} + n_{2,i})\} = 3 \cdot 0 \quad \dots \dots (1)$$

を満足することを意味するものである。

【0065】

このように複数の有機無機複合構造体 (α) を混合して用いると、架橋密度等の調整が容易であり、その結果、膜の空孔構造、柔軟性などを調整することが可能となる。また、有機鎖長、置換基の種類等の異なった有機無機複合構造体 (α) を混合することによっても、所望する物性の調整が可能となる。

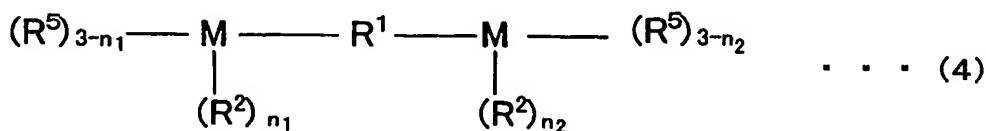
[0 0 6 6]

上記本発明のプロトン伝導性膜を構成する有機無機複合構造体(α)の支持体を製造するにあたり、まず、有機無機複合架橋性化合物(A)を含有する混合物を調製する。

有機無機複合架橋性化合物（A）としては、両末端に少なくとも1つ以上の架橋性シリル基と、当該架橋性シリル基に共有結合した炭素原子とを有する1種以上の架橋性前駆体（A）が好適に使用され、例えば、下記の式（4）であらわされる架橋性前駆体（A）が用いられる。

[0067]

[化 11]



(但し、式中、M、R¹、R²、n₁、n₂は、上記化9と同じものであり、R⁵はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基を示す。)

[0068]

上記式(4)で表される有機無機複合架橋性化合物(A)である架橋性前駆体は、市場

で入手できるものを使用することができ、また、相当する不飽和結合を有する化合物の加水分解性シリル基のヒドロシリル化反応により有機無機複合架橋性化合物（A）を合成して使用することも可能である。

【0069】

上記式（4）中のR¹は、上記有機無機複合構造体（ α ）中に含まれるR¹と同様のものであり、その機能も同様で、特に上記式（5）で表される炭化水素基が好ましく、更にオクタメチレン基が好適であることも同様である。

【0070】

このようなポリメチレン鎖の両末端に架橋性シリル基を導入するための原料としては、種々のビス（加水分解性シリル）ポリメチレンが知られており、例えば、ポリメチレンがエチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレンのものは、ゲレスト（G e s t）社より市販されている。

また、両末端が不飽和結合となっている例えば1, 3-ブタジエンや1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエンなどにヒドロシリル化反応を行うことにより、R¹がテトラメチレン、デカメチレン、テトラデカメチレンに対応する原料が容易に合成でき、炭素数が20までのポリメチレン鎖であれば、対応するジエン化合物のヒドロシリル化反応により架橋性前駆体（A）を得ることができる。

【0071】

具体的にこれらの架橋性前駆体（A）としては、例えば、ビス（ジエトキシメチルシリル）エタン、ビス（ジエトキシメチルシリル）ヘキサン、ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン、ビス（ジエトキシメチルシリル）ノナンや、ビス（ジメチルエトキシシリル）エタン、ビス（ジメチルエトキシシリル）ヘキサン、ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタン等が挙げられ、これらを単独または混合して用いることができる。

【0072】

好適には、前記架橋性前駆体（A）1分子あたりの架橋に関する基の数は、有機無機複合構造体（ α ）中の架橋に関する基の数を表す前記式（I）を満足する点で同様であり、すなわち前記架橋性前駆体（A）1分子あたりの架橋に関する基Xの数が3.0の値であることが望ましく、その作用も、連続細孔を有効に形成させることができる点で同じである。

【0073】

また、R¹が、芳香環を有するアリーレン構造を有するもの、例えば、ビス（トリメトキシシリルエチル）ベンゼンは、ゲレスト社より市販されており、ジビニルベンゼン、1, 4'ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン等はこれらのヒドロシリル化により、容易に対応する架橋性前駆体（A）を得ることができる。

【0074】

前記架橋性前駆体（A）中の加水分解性の架橋性シリル基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、フェノキシ等のアルコキシ基が直接ケイ素原子に結合したアルコキシリル基、塩素等のハロゲンがケイ素原子に結合したハロゲン化シリル基、またはアセトキシ基等のカルボキシル化シリル基等が好適に挙げられる。

また、架橋性の加水分解性のシリル基に代えて、予め加水分解されたシラノール基、シラノレート基等を用いることもできる。

【0075】

このようにして得られた有機無機複合架橋性化合物（A）は、少なくとも1種以上を混合して用いることができ、また必要に応じて、適当な溶媒と混合することもできる。溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用できるが、架橋性前駆体（A）が溶解できれば特に限定されない。

【0076】

また、その溶媒量は、有機無機複合架橋性化合物（A）の固形分（g）に対して、0.5～10ml/g、好ましくは1～5ml/gであることが、連続細孔構造を形成するた

めに望ましい。

具体的には、上記範囲の量より少ないと、得られる支持体(α)中に、連続細孔構造を形成しにくく、また形成しても空孔率が小さくなり、逆に多くなると得られる架橋支持体(α)が連続細孔構造を形成しにくくなり、形成しても支持体としての強度を満足できない。

【0077】

次いで、プロトン伝導性膜を製造するにあたり、前記工程により得られた架橋性前駆体(A)混合溶液を、キャスト法やコート法等の公知の方法により膜状とする。

膜状にする方法としては、均一な膜を得ることができる方法であれば、特に制限はなく、任意の方法を用いることができる。また、膜の厚みは、プロトン伝導性と燃料の透過性、膜の機械的強度から、適宜決定され、好適には乾燥厚みが $10\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ mm}$ 、特に好適には乾燥厚みが $30 \sim 300\text{ nm}$ の厚みを有することが望ましい。

【0078】

次いで、製膜された有機無機複合架橋性化合物(A)中に含有される架橋性シリル基を、いわゆるゾルゲル(sol-gel)反応により、具体的には有機無機複合架橋性化合物(A)中の加水分解性シリル基を加水分解して縮合させることにより、または架橋性シリル基がシラノール基やシラノレート基の場合には縮合のみさせて、ケイ素-酸素結合等の金属結合からなる架橋構造を形成させて、有機無機複合体である支持体(α)を得る。

【0079】

ここで、有機無機複合体である支持体(α)中に形成される、上記細孔径及び空孔率を有する連続細孔構造は、上記縮合反応による支持体の分子量の増加に伴う、上記溶媒との相分離を利用して形成されるものである。従って、3次元網目構造の形成には、加水分解率と縮合反応速度が大きく関与し、温度、触媒濃度を適切に調節する必要がある。

【0080】

上記反応工程では、キャスト後、相分離による連続細孔構造形成時の温度は、 $5\text{ }^\circ\text{C} \sim$ 溶媒の沸点、好ましくは $10 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ が選定される。

引き続き、架橋を固定化するために、溶媒の沸点 $\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ で養生することにより、3次元網目構造を有する支持体(α)膜を得ることができる。

【0081】

得られる本発明のプロトン伝導性膜を、 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上の高温で用いる場合には、使用温度以上の温度条件で加熱して架橋させることができが望ましい。かかる加熱は、架橋工程を $100 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ で行っても、または架橋反応を、例えば $5 \sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ で2時間以上かけてゾルゲル硬化し、その後に更に $100 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ の養生を行なっても、架橋構造を固定化させることができる。温度が低すぎると架橋反応が遅くなり、高すぎると有機部が劣化する恐れがあるため、上記範囲で実施されることが望ましい。

加熱方法は、オーブンによる加熱、オートクレーブによる加圧加熱、遠赤外線加熱、電磁誘導加熱、マイクロ波加熱などの公知の方法を単独で、または併用して用いても良い。

【0082】

また、加水分解や縮合反応を効率的に行うために、あらかじめ架橋性前駆体混合溶液に水を添加したり、水蒸気下で加熱をしながら架橋反応を実施する。

さらに、架橋性前駆体(A)からの架橋性構造の生成を加速するために、予め反応系内に触媒として塩酸、硫酸、リン酸等のブレンステッド酸を添加することが望ましい。また、塩基によっても架橋構造の生成が加速できるため、例えばアンモニア、水酸化ナトリウム等の塩基触媒を用いてもよいが、3次元網目構造を有する架橋構造支持体(α)の形成にはブレンステッド酸触媒が好適に用いられる。

【0083】

前記ブレンステッド酸触媒を水溶液として用いるときは、その濃度が5規定以上でかつ 10 規定未満が好ましい。かかる範囲の濃度より少ないと反応が遅くなり、所望する網目構造を得ることが難しく、一方、かかる範囲以上の濃度となると、逆に反応が速すぎて、

所望する網目構造を形成することが困難となり好ましくない。

更に、かかるプレンステッド酸触媒の添加量は、下記の数式で表される関係を満足するものが好適な量である。

【0084】

【数8】

$$0.5 \leq \frac{z(\sigma_c - N_c \times M_c)}{M_s \times 2(3-n)_x} \leq 1.5$$

(但し、上記式中、 γ の添加量： x (m o l)、 R^5 のモル数： $2(3-n) \times (m o l)$ 、触媒の添加量： z (1)、触媒の比重： σ_c 、触媒の濃度： N_c (規定)、触媒の分子量： M_c 、水の分子量： M_s を示す。)

【0085】

添加するプレンステッド酸触媒の添加量が上記数8を満足する添加量より少ないと、加水分解率が小さすぎて架橋密度が小さくなり、これより大きいと添加水が多くなり、3次元網目構造を形成しない。

ここで、上記数8中、数値0.5及び1.5はそれぞれ、架橋性シリル基に対するプレンステッド酸触媒水溶液中の水の当量数を表し、数値1.0の場合は、すべての架橋基を加水分解する場合と等量の水が添加されることを意味する。

また、プレンステッド酸を添加して反応を促進する当該工程においては、温度が高すぎると反応がすすみすぎハンドリングが困難になるため、溶媒の凝固点以上で溶媒の沸点未満の温度、好ましくは0～約40℃付近の温度で実施することが好ましい。

【0086】

このようにして得られた支持体(α)膜は、必要に応じて、蒸留水、イオン交換水などの金属イオンを含まない水を用いて水洗することができる。

さらに、得られた支持体(α)膜に、更に紫外線や電子線を照射し、架橋を完結させることもでき、得られる支持体膜は、極めて柔軟な特性を有する。

【0087】

本発明のプロトン伝導性膜は、上記支持体(α)に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体(β)を充填、具体的には支持体(α)にプロトン伝導性構造体(β)が相互に侵入しあった構造物である。

燃料電池用プロトン伝導性膜は、プロトンを効率的に伝導することが必要であり、基本的には膜中のプロトン濃度、伝達媒体(例えば水)の量と移動のしやすさに依存するので、膜中にはプロトンが高濃度で存在することが望ましく、このためには、膜中にできるだけ多量の酸基を配置させる必要がある。

【0088】

かかる酸基は、燃料電池に供給される水、あるいは燃料電池作動時に生じる水等により膜中から抽出され、散逸してしまうと、膜中のプロトン濃度が減少し、その結果、プロトン伝導性が低下する。このため、酸は、イオン相互作用等で膜中に保持するのではなく、長期でも安定的に膜中に存在するように、共有結合で酸を固定することが好ましい。

【0089】

本発明において、プロトン伝導性構造体(β)は、酸基を有していれば種々の材料を使用することができ、特に好ましくは、酸基を有する化合物を金属-酸素、好適にはケイ素-酸素架橋に共有結合にて結合する構造が好ましい。

即ち、膜の基本構造体と類似の構造を有する有機無機複合構造体(β_B)に対し、共有結合で強く酸を結合させることにより、長期にわたって安定的なプロトン伝導性を確保することを可能とする。

ここで、金属-酸素結合における金属は特に限定されることは、有機無機複合体(α)中の金属と同様である。

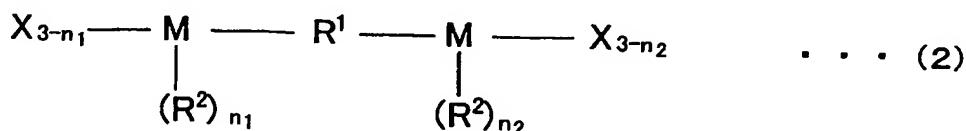
【0090】

特に、本発明のプロトン伝導性組成物としては、酸含有化合物（ β_c ）を、耐熱性、柔軟性を付与できる有機無機複合構造体（ β_B ）と組み合わせて用いる。これにより、耐熱性を有し、可撓性などの膜物性も良好とし、しかも安定的に酸が膜中に存在できることとなる。

ここで、酸含有化合物（ β_c ）と組み合わせて用いられる有機無機複合構造体（ β_B ）は、次式（2）であらわされるものを使用することができる。

【0091】

【化12】



（但し、式中、Mは金属原子、Xは架橋に関与する-O-結合またはOH基、R¹は炭素数1～50の炭素原子含有分子鎖基、R²はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基、n₁、n₂は0、1又は2を示す。）

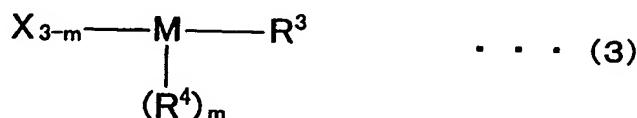
当該有機無機複合構造体（ β_B ）は、上記式（2）で表される有機無機複合構造体（ β_B ）を1種またはそれ以上混合して用いてもよい。

【0092】

また、酸含有構造体（ β_c ）は、酸基を有し、かつ、Si-O結合により膜の架橋構造と結合していれば特に構造的な制約はないが、例えば、次式（3）で表される構造を有することが好ましい。

【0093】

【化13】



（但し、式中、Mは金属元素、Xは架橋に関与する-O-結合またはOH基、R³は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基を表し、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2を示す。）

【0094】

ここでR³は、少なくとも1以上の酸基を有しており、共有結合により架橋基へと結合している基である。酸基としては、スルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸、リン酸、硼酸など、種々の酸を用いることができるが、特にpKaが低く、膜中プロトン濃度を十分に確保可能で熱的にも安定なスルホン酸が好ましく用いられる。

【0095】

好適には、スルホン酸を有し、かつ、Si-O架橋と結合している構造を有していれば、酸含有構造体（ β_c ）の構造は、特に限定されないが、特に次式（6）で表される構造を有することが好ましい。

【0096】

【化14】



(式中、nは1～20の整数である。)

【0097】

ここで、スルホン酸と架橋構造を結合する構造体は特に限定されないが、本発明の目的から、耐熱性、耐酸性、耐酸化性等に優れている必要があるため、例えば上記式(5)で示されるポリメチレン鎖が該当する。

ここで、ポリメチレン鎖は、分岐していないこと、更にスルホン酸基がポリメチレン鎖の末端に存在することが好ましい。

これは、ポリメチレン鎖が分岐していると、分岐部のメチレン構造体が酸化やラジカル反応を受けやすく、その結果、スルホン酸の膜からの散逸がおこり好ましくない。また、スルホン酸がポリメチレン鎖の末端ではなく途中に存在する場合にも、スルホン酸結合部がメチレン構造となるため、同様に酸化などによるスルホン酸の脱離、散逸を招くからである。

【0098】

更に、スルホン酸と架橋構造を結合する構造には、芳香族環を含まないことが好ましい。このような芳香族化合物の直接スルホン化は合成も容易であるが、逆に脱離するのも容易であるという欠点を有するからであり、本発明の目的とする高温高湿度下での燃料電池運転を行った場合、容易に脱スルホン反応が起り、伝導性が低下してしまうからである。

【0099】

また、直接的なスルホン化ではなく、例えば1,3-プロパンスルホンのような化合物の付加により、芳香族環から数個のメチレン鎖を介してスルホン基を調製する方法も知られている（緒方ら、Polymer Preprint, Japan, 46 (1997) 第1867頁）が、芳香環に隣接したメチレンがいわゆるベンジル位と称される活性な部位となり、ベンジル位を基点とした分解などによる酸の脱離が起り、その結果、プロトン伝導度が大きく低下する可能性が高く、本発明における酸結合構造としては好ましくない。

【0100】

従って、本発明で用いることができる酸含有構造体(β_c)の好ましい構造は、上記式(6)で示される構造のものである。

また、上記式(6)中、nは1～20、より好ましくは、nは1～12である。

nが0、即ち、ケイ素原子に直接スルホン基が結合したものは、加水分解されやすいため好ましくなく、nが20を超えるものは、膜の架橋密度を低下させるため好ましくない。

このうち、nが3の構造体の原料となるトリヒロドキシシリルプロピルスルホン酸はゲレスト(Gelest)社より市販されており、また、臭化アリルを原料とした合成法も確立されており、入手が容易であるため特に好ましく用いることができる。

【0101】

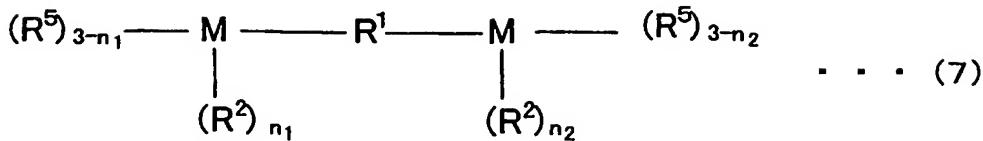
本発明に用いるプロトン伝導性構造体(β)中の、有機無機複合構造体(β_B)と酸含有構造体(β_c)との混合比率は、それぞれの化学構造や製造方法によっても異なり、得られるプロトン伝導性膜が耐熱性、柔軟性及びプロトン伝導性を満足する範囲であれば特に限定されないが、酸含有構造体(β_c)が少なすぎると、プロトン伝導性が極めて低くなってしまうため、有機無機複合構造体(β_B)と酸含有構造体(β_c)との混合比率は、通常、重量比で90:10～1:99の範囲であることがプロトン伝導度と機械的性質を両立させる点から、好ましい。

【0102】

また、有機無機複合構造体(β_B)を得るには、原料として有機無機架橋性化合物(B)を用いることができる。かかる有機無機架橋性化合物(B)は、下記の式(7)で表される構造を有する。

【0103】

【化15】



(但し、式中、M、R¹、R²、R⁵は、上記化9と同じものであるが、n₁、n₂は0、1又は2を示す)。

【0104】

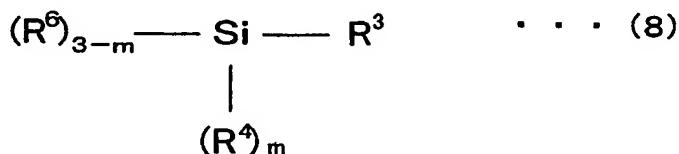
好適には、当該有機無機架橋性化合物（B）は、上記式（7）で表される有機無機複合構造体（β_B）を1種またはそれ以上混合して用いてもよく、その作用は、連続細孔を有效地に形成させることができるものである。

【0105】

一方、酸含有構造体（β_C）を得るには、架橋性シリル基と酸基とを含有する酸含有化合物（C）を原料として用いることができる。酸含有化合物（C）は、架橋可能なシリル基を含有し、かつ、酸基を含有していれば特に限定されないが、例えば次式（8）で表される化合物が例示される。

【0106】

【化16】



(但し、式中、R³は少なくとも一つの酸基を有する分子鎖基、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、R⁶はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基、mは0、1又は2を示す。)

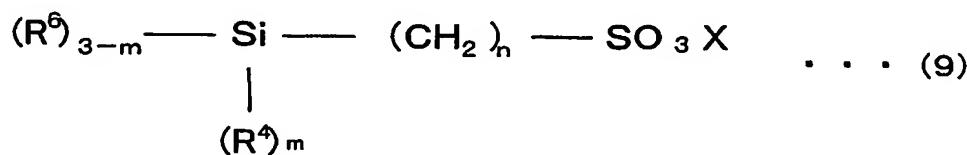
【0107】

また、ここで、R³が有する酸基としては、上記式（3）中のものと同様のものを用いることができ、熱的にも安定なスルホン酸が好ましく用いられる。

特に、酸含有化合物（C）の構造が、上記式（8）で示される構造を有する場合には、原料としての酸含有化合物（C）は、次式（9）で示される構造を有することが好ましい。

【0108】

【化17】



(但し、式中、R⁴はメチル、エチル、プロピル又はフェニル基、R⁶はC₁、OCH₃、OC₂H₅、OC₆H₅、OH又はOCOCH₃基、Xは水素、アルカリ金属又はアルキル基、mは0、1又は2、nは1～20の整数を示す。)

【0109】

上記式（3）で表される酸含有構造体（β_C）中、nが3の構造体の原料となる酸含有化合物（C）としてのトリヒロドキシシリルプロピルスルホン酸が、ゲレスト社より市販されており、入手が容易で特に好ましく用いることができ、また、他に、例えば特開昭5

4-138522号公報（米国特許第4, 152, 165号）に示される化合物も、酸含有化合物（C）として好適に用いることができる。

【0110】

次いで、有機無機架橋性化合物（B）と酸含有化合物（C）とを含有する混合物を調製する。ここで、有機無機架橋性化合物（B）と酸含有化合物（C）との混合物を上記で得られた支持体（ α ）上にキャストするか、または有機無機架橋性化合物（B）と酸含有化合物（C）との混合物に支持体（ α ）を浸漬する等、プロトン伝導性組成物（ β ）が支持体（ α ）中に充填できれば、いずれの方法を用いても良い。

【0111】

また、上記有機無機複合架橋性化合物（B）と酸含有化合物（C）との混合重量比率は、重量比で90:10~1:99の範囲内であることが好ましい。

有機無機複合架橋性化合物（B）が混合物中、1重量部未満であると、膜がもろくなり、取扱いが困難となり、一方、有機無機複合架橋性化合物（B）が9割を超えると、十分なプロトン伝導性が確保できず、好ましくない。かかる配合比率は、ほぼ最終的に得られるプロトン伝導性膜中の有機無機複合構造体（ β_B ）及び、酸基含有構造体（ β_C ）の比率に対応するものである。

【0112】

有機無機複合架橋性化合物（B）と酸含有化合物（C）との反応には、塩酸、硫酸、リン酸等の酸やアンモニア、水酸化ナトリウム等の無機塩基、トリエチルアミン、ジエチルアミン等の有機塩基を用いることができる。

また、さらに、有機無機複合架橋性化合物（B）と酸含有化合物（C）との反応を塩基触媒を用いた場合、塩酸、硫酸などで余剰の塩基を中和する工程を含むことも可能である。

【0113】

また更に、酸含有化合物（C）の代わりに、架橋性シリル基を有し、かつメルカプト基を有するメルカプト基含有化合物（D）を使用しても良く、かかる場合、得られた架橋体中のメルカプト基を酸化によりスルホン酸とする工程が必要となる。

ここで使用されるメルカプト基含有化合物（D）は、メルカプト基を有し、かつ架橋性シリル基を有していれば、特に限定されず、任意のものを用いることができる。

【0114】

また、メルカプト基を酸化する方法としては、一般的な酸化剤を用いることができる。具体的には、硝酸、過酸化水素、酸素、有機過酸（過カルボン酸）、臭素水、次亜塩素酸塩、次亜臭素酸塩、過マンガン酸カリウム、クロム酸などの酸化剤を用いることができる。

これら酸化試薬によるメルカプト基等の酸化反応については、実験化学講座（丸善、第3版）1775頁およびその参考文献に挙げられている公知の方法を用いることができ、特に過酸化水素及び、過酢酸、過安息香酸類等の有機過酸が比較的取扱いが容易で酸化率も良好であることから好適に用いられる。

【0115】

酸化により得られた膜中のスルホン酸基のプロトン化のため、塩酸、硫酸等の強酸と接触させてもよく、この場合の酸濃度、浸漬時間、浸漬温度等のプロトン化条件は、膜中のスルホン酸基含有濃度、膜の多孔質度、酸との親和性などにより適宜決定される。代表的には、1N硫酸中50℃で1時間、膜を浸漬する方法等がある。

さらに、酸含有化合物（C）の代わりに、架橋性シリル基を有し、かつポリスルフィド基を有するポリスルフィド基含有化合物（E）を使用しても良い。

【0116】

このほか、酸含有構造体（ β_C ）を得るには、アルコキシリル基とハロゲン化アルキル基を有する化合物を用いて膜を形成した後に、ハロゲンを亜硫酸ナトリウムで置換する方法、ハロゲンをジチオ炭酸等に置換して酸化する方法、アルコキシリル基と不飽和結合を有する化合物を用いて膜を形成した後に、不飽和結合に直接亜硫酸を反応させる方法

、不飽和結合にチオ硫酸などの硫黄化合物を付加させ、その後に酸化反応を行う方法なども同様に用いることが可能である。

【0117】

このようにして得られた酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体(β)を構成する有機無機架橋性化合物と酸含有化合物とを、上記支持体(α)に充填して、次いで当該混合物に含まれる架橋性シリル基を加水分解及び／又は縮合させる。この際に、溶媒を用いてもよく、溶媒の種類としては、有機無機複合架橋性化合物(A)の溶媒として用いた上記溶媒を用いることができる。

【0118】

このようにして、支持体(α)の内部でプロトン伝導性構造体(β)の架橋構造を形成することにより、本発明のプロトン伝導性膜が得られる。

かかる場合の架橋工程は、上記した有機無機複合構造体(α)で用いた架橋方法と同様の架橋方法や架橋条件を用いることができる。

【0119】

このようにして得られた本発明のプロトン伝導性膜は、柔軟でありかつプロトン伝導性組成物が高充填され、充填されたプロトン伝導性組成物が膜の厚さ方向に連続的につながっている構造を有しており、優れたプロトン伝導性を有するものである。

【0120】

このようにして得られたプロトン伝導性膜は、耐熱性や耐久性に優れ、高温でも優れたプロトン伝導性を示す有機無機複合体膜であり、燃料電池のプロトン伝導性膜として好適に使用することができる。本発明の伝導性膜を用いて、燃料電池とするためには、当該膜と触媒担持電極とを接合した、いわゆる膜-電極接合体を製造する。

【0121】

この膜-電極接合体は、熱プレス方法、プロトン伝導性組成物を膜及び／又は電極に塗布する方法等の公知の方法を適宜用いて製造することができる。

また、本発明のプロトン伝導性膜は、固体高分子型燃料電池の電解膜に限らず、化学センサーヤイオン交換膜等にも利用することができる。

【実施例】

【0122】

以下、本発明を実施例及び比較例に基づき説明するが、本発明は、これにより限定されるものではない。なお、実施例や比較例で使用する化合物、溶媒等は、全て市販品を用いた。

【評価法】

(1) プロトン伝導性膜の膜物性評価

プロトン伝導性膜の耐屈曲性をJIS K 5600-5-1記載の耐屈曲性試験(円筒形マンドレル法)にて実施した。タイプIのマンドレル(直径10mm)を使用し、以下の評価基準で評価した。

○…割れ、ヒビなし

×…割れ、ヒビあり

【0123】

(2) プロトン伝導性膜のプロトン伝導性評価

本発明のプロトン伝導性膜の両面にカーボンペースト(Conducting Graphite Paint; LADO RESEARCH INDUSTRIES, INC)を塗布して、白金板と密着させた。この白金板に、電気化学インピーダンス測定装置(ソラトロン社製、1260型)を用いて周波数0.1Hz～100kHzの領域でインピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。

なお、上記測定では、サンプルは、電気的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気(95～100%RH)で、温度コントローラーによりセル温度を室温～160℃まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として、60℃と140℃の測定値を示した。100℃以上の測定においては、測定槽内を加圧して測定

を行った。

【0124】

(3) プロトン伝導性膜の耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、飽和水蒸気下、140℃のオートクレープ中にて5時間加熱した。加熱後の評価は、目視、及び、寸法測定、耐屈曲性試験を実施し、評価基準は次のとおりである。

目視：○…実施前と変わらない

×…変色・変形が起こる。

寸法変化：変化率 (%)

耐屈曲性：(1)と同じ

【0125】

(4) 前駆体合成

(二官能前駆体の合成)

1, 7-オクタジエン（和光純薬製）11.0 gとジエトキシメチルシラン（信越シリコーン社製）26.9 gのトルエン溶液に、塩化白金酸（和光純薬製）とジビニルテトラメチルジシロキサン（Gelest社製）から調製したKarstedt触媒（U. S. Pat. 3, 775, 452）溶液0.05 mmolを混合し、30℃、窒素雰囲気下、1昼夜攪拌した。得られた反応混合物を蒸留にて精製し、1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタンを得た。構造はNMRで確認した。

(三官能前駆体の合成)

上記のジエトキシメチルシランの代わりにジメチルエトキシシランを用いたこと以外は全く同様にして、1, 8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタンを得た。

【0126】

(5) 燃料電池の発電評価

得られた膜を用いて単セル燃料電池を作製した。ガス拡散電極（E-TEK社製、2.0 mg白金ロード品）で得られた膜を挟み込み、これをElectrochem社製単セル（膜面積5.25 cm²）に導入して、単セル燃料電池を作製した。このようにして得られた燃料電池に対し、アノード側に水素、カソード側に酸素を導入し、出力に電子負荷を接続して、電圧-電流曲線を測定した。

【0127】

[実施例1]

1, 8-ビス（ジエトキシメチルシリル）オクタン0.6 gと1, 8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタン0.5 gをイソプロパノール1 mlに溶解した。7 N塩酸0.22 gをイソプロパノール1 mlに加えた。この両者を併せ、数十秒間攪拌した後、内径8.4 cmのポリスチレンシャーレ（山本製作所製）にそそぎ込み、室温（20℃）にて60時間養生して、白色でゴム性のある支持体を得た。この支持体の空孔率、孔径をポロシメーターで測定し、内部構造をSEMで観察したところ、空孔率70容量%で、孔径平均500 nmの連続細孔構造を形成していることを確認した。

【0128】

次いで、トリヒドロキシシリルプロピルスルホン酸（Gelest社製）0.7 gと1, 8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタン0.015 gをイソプロパノール0.63 mlに溶解した液と10 N塩酸0.14 gをイソプロパノール0.63 mlに加えた液を併せ、数分間攪拌した後、シャーレ内に作製した支持体上にそそぎ込み、室温（20℃）にて60時間、80℃飽和水蒸気下にて24時間加熱し、更に150℃オーブンにて6時間加熱し、白色で可撓性のある膜を得た。

【0129】

上記評価を測定する前に、得られた膜を80℃流水にて2時間洗浄した。この膜の内部構造を電子顕微鏡にて観察したところ、空孔径平均500 nmの連続細孔に樹脂性物が密に充填されており、充填物と支持体との界面に剥離、割れなどが生じていないことを確認した。

【0130】

得られた膜の評価結果を以下に示す。

＜結果＞

耐屈曲性試験 ○

60°C伝導度 (S/cm) 3.0×10^{-2}

140°C伝導度 (S/cm) 4.0×10^{-2}

140°C耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.1%

耐屈曲性 ○

発電評価を、図1に示す。

【0131】

【実施例2】

実施例1と同様にして、3次元網目構造支持体を作製した。

次いで、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（チッソ（株）社製、品名サイラエースS810）0.7gと1,8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタン0.015gをイソプロパノール0.63mlに溶解した液と10N塩酸0.14gをイソプロパノール0.63mlに加えた液を併せ、数分間攪拌した後、シャーレ内に作製した支持体上にそそぎ込み実施例1と同じ方法で膜を硬化させた。この膜を酢酸：過酸化水素（30%）=1.25:1混合液中で設定温度80°Cのホットプレート上で1時間酸化した後、実施例1と同じ方法で洗浄した。

【0132】

得られた膜の評価結果を以下に示す。

＜結果＞

耐屈曲性試験 ○

60°C伝導度 (S/cm) 4.1×10^{-2}

140°C伝導度 (S/cm) 5.2×10^{-2}

140°C耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.1%

耐屈曲性 ○

発電評価を、図2に示す。

【0133】

【実施例3】

実施例1の支持体に変えて、以下の方法で作製した支持体を用いた以外は、実施例1と同様にして膜を得た。

1,8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン0.48gと1,8-ビス（ジメチルエトキシシリル）オクタン0.93gをイソプロパノール1.3mlに溶解した。これに、7N塩酸0.29gをイソプロパノール1.3mlに加えた。この両者を併せ、数十秒間攪拌した後、コロナ処理PETフィルム上にキャストし、バーコーター・キャスト法により塗工した。得られた膜に20cm×30cmのプラスチックケースの蓋で蓋をして、室温（20°C）にて60時間養生して、白色でゴム性のある支持体を得た。この支持体の空孔率、孔径をポロシメーターで測定し、内部構造をSEMで観察したところ、空孔率60容量%で、孔径平均200nmの連続細孔構造を形成していることを確認した。

【0134】

得られた膜の評価結果を以下に示す。

＜結果＞

耐屈曲性試験 ○

60°C伝導度 (S/cm) 3.3×10^{-2}

140°C伝導度 (S/cm) 4.6×10^{-2}

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.1%

耐屈曲性 ○

発電評価は、実施例1とほぼ同じであった。

【0135】

[実施例4]

実施例1の支持体に変えて、以下の方法で作製した支持体を用いた以外は、実施例1と同様にして膜を得た。

1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン0.29gと1, 8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン0.24gと1, 8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン0.83gをイソプロパノール1.3mlに溶解し、次いでこの溶液にジエチレングリコール0.07gを溶解した。8N塩酸0.28gをイソプロパノール1.3mlに加えた。この両者を併せ、数十秒間攪拌した後、コロナ処理PETフィルム上にキャストし、バーコーター・キャスト法により塗工した。得られた膜に20cm×30cmのプラスチックケースの蓋で蓋をして、室温(20℃)にて60時間養生して、白色でゴム性のある支持体を得た。この支持体の空孔率、孔径をポロシメーターで測定し、内部構造をSEMで観察したところ、空孔率70容量%で、孔径平均800nmの連続細孔構造を形成していることを確認した。

【0136】

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 3.6×10⁻²

140℃伝導度 (S/cm) 4.8×10⁻²

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.1%

耐屈曲性 ○

発電評価は、実施例2とほぼ同じであった。

【0137】

[比較例1]

実施例1において、1, 8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン0.6gと1, 8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン0.5gの代わりに1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン0.65gと1, 8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン0.45gを用い、塩酸を0.27g用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化を試みた。その結果、白色ゴム質の支持体の代わりに、白色半透明でゴム性を示さない膜が得られた。この膜の空孔率は20容量%、平均孔径は30nmであった。この膜の内部構造を電子顕微鏡にて観察したところ、孔径10~50nmの穴が部分的に連続して存在することを確認した。また、この支持体に実施例1と同じ伝導剤を添加し、同じ工程で硬化、洗浄を行った。

【0138】

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60℃伝導度 (S/cm) 5.0×10⁻⁴

140℃伝導度 (S/cm) 6.0×10⁻⁴

140℃耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.1%

耐屈曲性 ○

【0139】

[比較例2]

実施例1において、1, 8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン0.6gと1, 8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン0.5gの代わりに1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン1.1gを用い、塩酸を0.35g用いたこと以外は、実施例1と同様にして硬化を試みた。その結果、白色ゴム質の支持体の代わりに、透明で硬質な膜が得られた。この膜の内部構造を電子顕微鏡にて観察したところ、粒径10～50nmの微粒子の集合体であることを確認した。また、この支持体に実施例1と同じ伝導剤を添加し、同じ工程で硬化、洗浄を行った。

【0140】

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ×

60°C伝導度 (S/cm) 6.0×10^{-5} 140°C伝導度 (S/cm) 9.0×10^{-5}

140°C耐熱性

目視 ○

寸法変化 0.0%

耐屈曲性 ×

【0141】

[比較例3]

実施例1の支持体に変えて、以下の方法で作製した支持体を用いた以外は、実施例1と同様にして膜を得た。

1, 8-ビス(ジエトキシメチルシリル)オクタン0.63gと1, 8-ビス(ジメチルエトキシシリル)オクタン0.79gをイソプロパノール1.3mlに溶解した。7N塩酸0.27gをイソプロパノール1.3mlに加えた。この両者を併せ、数十秒間攪拌した後、コロナ処理PETフィルム上にキャストし、バーコーター・キャスト法により塗工した。得られた膜に20cm×30cmのプラスチックケースの蓋で蓋をして、室温(20°C)にて60時間養生して、白色の支持体を得た。この支持体の空孔率、孔径をポロシメーターで測定し、内部構造をSEMで観察したところ、空孔率30容量%で、粒径2～3ミクロンの球状物の集合体であり、3次元網目構造を形成しないことを確認した。

【0142】

得られた膜の評価結果を以下に示す。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60°C伝導度 (S/cm) 6.6×10^{-4} 140°C伝導度 (S/cm) 7.4×10^{-4}

140°C耐熱性

目視 ○

寸法変化 -0.2%

耐屈曲性 ×

【0143】

[比較例4]

市販のNafion117を用いて同様の評価を行った。

<結果>

耐屈曲性試験 ○

60°C伝導度 (S/cm) 8.0×10^{-2} 140°C伝導度 (S/cm) 1.0×10^{-1}

140°C耐熱性

目視 変形大
 尺寸変化 50%
 耐屈曲性 ○

【0144】

上記結果より明らかなように、特定の有機無機複合構造を有する架橋構造のものからなり、0.01~10 μm程度の大きさの空孔とそれらが連続的につながった連続細孔構造を有する支持体に、プロトン伝導性組成物を充填することにより従来に例を見ない耐久性、寸法安定性、燃料バリア性などに優れたプロトン伝導性膜が得られることを見出した。さらに、上記支持体に、支持体と同一元素で構成され、特定の有機無機複合構造を有する架橋構造のものと酸含有架橋構造のものからなるプロトン伝導性組成物を充填することにより、高いプロトン伝導性と耐熱性を両立することができる。

【0145】

特に、140℃の耐熱性評価（評価3）においては、ほとんど変形などが無く、極めて良好である。また、実際に本発明の膜を用いて燃料電池発電が可能であることも確認した。

また、発電評価より、ガスバリア性が本発明の膜においては、確保されていることがわかる。

【0146】

このような性能は、膜中に、有機無機複合構造体（ α ）及びプロトン伝導性構造体（ β ）の両者を含有することにより、初めて可能なものであって、例えば有機無機複合構造体からなる3次元網目支持体（ α ）のみの場合には、比較例には示していないが、プロトン伝導性が全く得られないことは自明である。また、酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体（ β ）のみでは、膜が比較的脆く、長期間連続的あるいは非連続的に使用するに耐えない。

【0147】

従って、本発明の構成要件である、金属-酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体（ α ）からなる支持体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体（ β ）を充填してなるという構成は、高温耐久性プロトン伝導性膜には必須である。かかる構成を満足することにより、低温から高温にかけて安定的なプロトン伝導性を示し、かつ、曲げることが可能な自立膜を得ることができる。

【0148】

一方、従来の代表的な電解質膜として用いられているフッ素系膜では、初期伝導度は高く、高温耐久後の伝導度も比較的良好ではあるが、膜は大きく非可逆的な変形が生じ、変形した膜を乾燥すると、硬い脆い膜となってしまったことから、従来の膜そのままでは、高温作動可能なPEFCには使用できないことが明らかである。

【産業上の利用可能性】

【0149】

本発明のプロトン電導性膜は、従来の固体高分子型燃料電池における上記課題を解決し、耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性、柔軟性等に優れ、かつ高温でも優れたプロトン伝導性を示すため、燃料電池の分野、特に固体高分子型燃料電池に有用に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

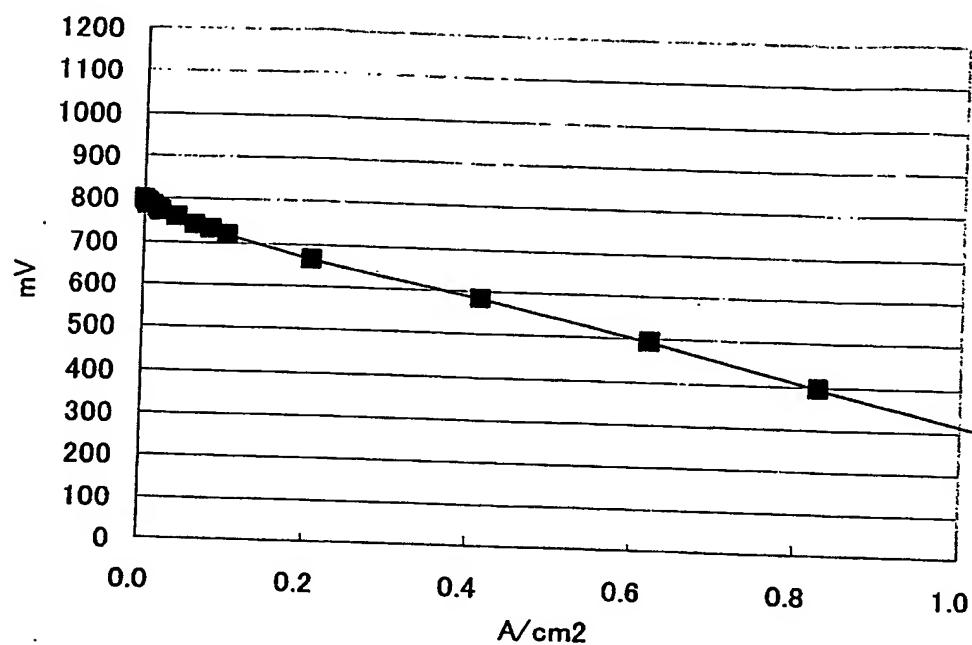
【0150】

【図1】本発明の一例のプロトン伝導性膜を用いた燃料電池の電圧-電流曲線を示す線図。

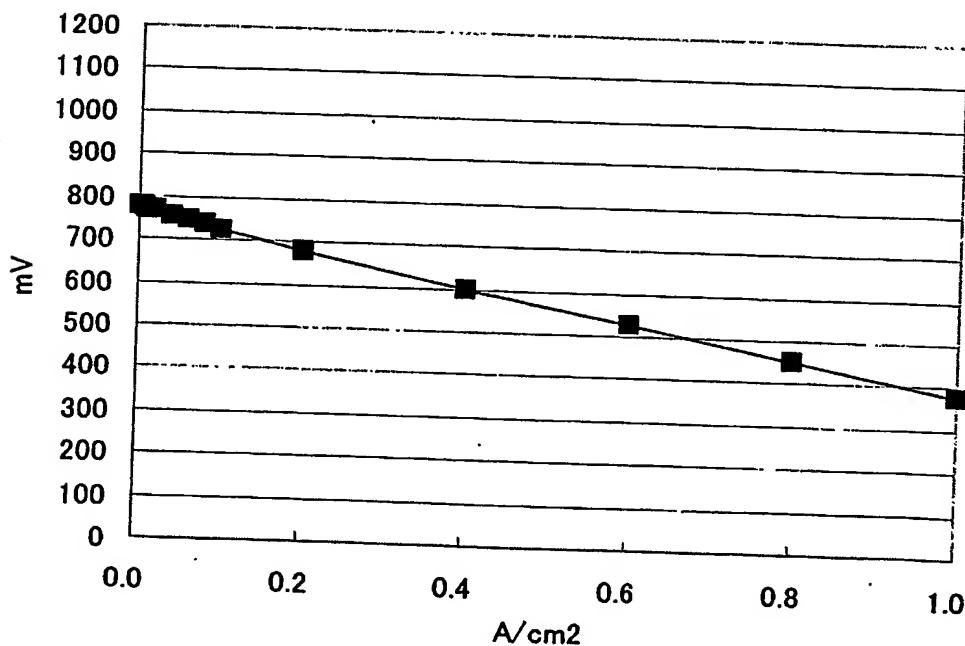
【図2】本発明の他の一例のプロトン伝導性膜を用いた燃料電池の電圧-電流曲線を示す線図。

【書類名】図面

【図1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐熱性、耐久性、寸法安定性、燃料バリア性、柔軟性等に優れ、かつ高温でも優れたプロトン伝導性を示すプロトン伝導性膜及びその製造方法、並びに安定的に高温で動作することができる、燃料電池を提供する。

【解決手段】プロトン伝導性膜は、金属-酸素結合による架橋構造を有し、当該架橋構造によって内部に形成された空孔が連続的につながった連続細孔構造を有する有機無機複合構造体(α)からなる支持体に、酸基を含有する酸含有構造体を含むプロトン伝導性構造体(β)を充填してなり、当該プロトン伝導性膜を用いて性能の優れた燃料電池を得ることができる。

【選択図】 図1

出願人履歴情報

識別番号

[000002174]

1. 変更年月日

[変更理由]

1990年 8月29日

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名

積水化学工業株式会社